

EXHAUST GAS PURIFYING MATERIAL AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

Patent number: JP5184929
Publication date: 1993-07-27
Inventor: ABE AKIRA; TAKAHASHI YOSHIKAZU; YOSHIDA KIYOHIDE; TERAOKA YASUTAKE; KAGAWA SHIYUUICHI
Applicant: RIKEN KK
Classification:
- **international:** F02B3/06; F02B3/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/74; B01J23/76; B01J23/78; B01J23/84
- **european:**
Application number: JP19920019470 19920108
Priority number(s): JP19920019470 19920108

Report a data error here

Abstract of JP5184929

PURPOSE: To effectively remove particulates and NO_x contained in exhaust gas high in oxygen concn. discharged from a diesel engine and also remove CO and HC being as other harmful components in the exhaust gas. **CONSTITUTION:** A fine powder of a composite oxide catalyst represented by the formula $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (wherein Ln is one or more kinds of elements selected from a group consisting of La, Pr, Nd, Sm and Gd, A is one or more kinds of elements selected from a group consisting of Mg, Ca, Sr and Ba, M is one or more kinds of elements selected from a group consisting of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Ti and (x) is $0 \leq x \leq 1$) and a ceramic carrier are together supported on a heat-resistant filter.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 8 4 9 2 9

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 7 月 2 7 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 23/74		A 8017-4G		
B01D 53/36	104	A 9042-4D		
B01J 23/76		A 8017-4G		
23/78		A 8017-4G		
23/84	301	A 8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 4 - 1 9 4 7 0	(71) 出願人	0 0 0 1 3 9 0 2 3 株式会社リケン 東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1 9 9 2) 1 月 8 日	(72) 発明者	阿部 晃 埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号 株式 会社リケン熊谷事業所内
		(72) 発明者	高橋 嘉一 埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号 株式 会社リケン熊谷事業所内
		(72) 発明者	吉田 清英 埼玉県熊谷市末広四丁目 1 4 番 1 号 株式 会社リケン熊谷事業所内
		(74) 代理人	弁理士 高石 橘馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化材及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 ディーゼルエンジン等が排出するような酸素濃度の大きい排ガス中に含まれるバティキュレート及び NOx を効果的に除去するとともに、排ガス中の他の有害成分である CO 及び HC も除去することができる排ガス浄化材を提供する。

【構成】 一般式 $Ln_{1-x} A_x MO_3$ 、(ただし、Ln は La、Pr、Nd、Sm 及び Gd から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、A は Mg、Ca、Sr 及び Ba から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、M は V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及び Ti から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$) で表される複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともに耐熱性フィルタに担持してなる排ガス浄化材である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $Ln_{1-x} A_x MO_x$ 、（ただし、 Ln は La、Pr、Nd、Sm 及び Gd から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 A は Mg、Ca、Sr 及び Ba から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 M は V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及び Ti から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともに耐熱性フィルタに担持してなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項 2】 一般式 $Ln_x CuO_x$ 、（ただし、 Ln は La、Pr、Nd、Sm 及び Gd から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素）で表される複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともに耐熱性フィルタに担持してなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の排ガス浄化材において、前記セラミック担体が Al_2O_3 、 Al_2O_3 系複合酸化物、 TiO_2 、 ZrO_2 、 $TiO_2 - ZrO_2$ のいずれかからなることを特徴とする排ガス浄化材。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の排ガス浄化材を用いて排気ガスを浄化する方法であって、前記フィルタに担持した前記複合酸化物触媒の微粉末によって、主として排ガス中のパティキュレートを燃焼除去すると同時に、前記パティキュレートを還元剤として作用させて窒素酸化物を還元除去し、かつ、残存 CO と残存炭化水素とを酸化除去することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排ガス浄化材及びこの排ガス浄化材を使用した排ガス浄化方法に関し、更に詳しくは、ディーゼルエンジン等の排ガス中の窒素酸化物（以下 NO_x と呼ぶ）を、微粒子状炭素物質（以下パティキュレートと呼ぶ）により還元除去することができるとともに、排ガス中の CO、炭化水素（以下 HC と呼ぶ）も低減することができる排ガス浄化材、及びその排ガス浄化材を使用した排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、ディーゼルエンジン等から排出される排ガス中の微粒子状炭素物質や、 NO_x 等が環境衛生上有害なものとして問題化している。

【0003】 パティキュレートの除去方法としては、大別して以下の 2 つの方法が検討されている。その一つは、耐熱性フィルタを用いて排ガスを濾過することによりパティキュレートを捕捉し、これによる圧力損失が上昇したらバーナ、電気ヒータ等によって、捕捉したパティキュレートを燃焼せしめてフィルタを再生する方法である。他の一つは、フィルタに担持した触媒の作用で、パティキュレートの濾過操作とともにこれを自己燃焼させる方法である。

【0004】 前者の場合、パティキュレートの除去効果が高めれば高めるほど圧力損失が大きくなり、再生頻度も多くなり、再生に高い信頼性が要求され、しかも経済的にも不利になると考えられる。これに対して、後者の方法は、ディーゼルエンジンの排気ガスの排出条件（ガス組成及び温度）において触媒活性を保持しうる触媒があれば、はるかに優れた方法と考えられる。

【0005】 しかしながら、ディーゼルエンジンは燃料として軽油を用いるため、排ガス中に SO_2 を多く含み、また、ディーゼルエンジンの運転状況によって、排ガス中の酸素濃度が 5～15% の広範囲に変化する。このような排ガス条件下で、蓄積したパティキュレートを良好に着火燃焼し、しかも二次公害を起こさない排ガス浄化フィルタの再生方法はまだ確立されていない。

【0006】 一方、 NO_x の除去方法としては、排ガス中に HC を導入して、この炭化水素により排ガス中の NO_x を還元除去する方法が提案されている（特公昭 44-13002 号等を参照）。

【0007】 また、排ガス中に HC を導入しない別の方法として、特定の触媒を用い、排ガス中に存在するパティキュレート及び残存 HC を還元剤として NO_x を還元除去する方法が試みられており、 NO_x を除去する触媒について種々の研究がなされている。しかしながら、HC を導入せずに触媒により、酸素濃度が大きい排ガス中の NO_x を効率よく除去する方法はまだ確立されていない。

【0008】 従って本発明の目的は、ディーゼルエンジン等が排出するような酸素濃度の大きい排ガス中に含まれるパティキュレート及び NO_x を効果的に除去するとともに、排ガス中の他の有害成分である CO 及び HC も除去することができる排ガス浄化材、及び排ガス浄化方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、触媒として特定の金属元素からなる複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともにフィルタに担持すれば、良好な排ガス浄化性能が得られることを発見し、本発明を完成した。

【0010】 すなわち、本発明の第一の排ガス浄化材は、一般式 $Ln_{1-x} A_x MO_x$ 、（ただし、 Ln は La、Pr、Nd、Sm 及び Gd から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 A は Mg、Ca、Sr 及び Ba から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 M は V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及び Ti から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともに耐熱性フィルタに担持してなることを特徴とする。

【0011】 また、本発明の第二の排ガス浄化材は、一般式 $Ln_x CuO_x$ 、（ただし、 Ln は La、Pr、Nd、Sm 及び Gd から選ばれた 1 種又は 2 種以上の元素）で表される複合酸化物触媒の微粉末とセラミック担体とをともに耐熱性フィルタに担持してなることを特徴とする。

【0012】さらにまた、本発明の排ガス浄化方法は、上記の排ガス浄化材を用いて排気ガスを浄化する方法であって、前記フィルタに担持した前記複合酸化物触媒によって、排ガス中のパティキュレートは燃焼除去すると同時に前記パティキュレートを還元剤として作用させて窒素酸化物を還元除去し、かつ、残存COと残存HCとを酸化除去することを特徴とする。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。排ガス浄化材の基材となるフィルタとしては、多孔性で耐熱性、特に耐熱衝撃性の高いものを用いるのがよい。また、圧力損失が許容範囲内であり、かつパティキュレート捕集性能を保有することが必要である。そのようなフィルタ形成材料としては、耐熱性のセラミックスや金属を用いることができる。フィルタ形成材料としてセラミックスを用いる場合、そのようなセラミックスとしては、コーゼライト、ムライト等が挙げられる。

【0014】フィルタの形状としては公知のハニカム型やフォーム型のものが使用できる。また、フィルタの形状と大きさは、目的に応じて種々変更することができる。

【0015】上記のフィルタに担持する触媒としては、一般式 $Ln_{1-x}A_xMO_3$ 、または Ln_2CuO_4 （ただし、 Ln はLa、Pr、Nd、Sm及びGdから選ばれた1種又は2種以上の元素、 A はMg、Ca、Sr及びBaから選ばれた1種又は2種以上の元素、 M はV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni及びTiから選ばれた1種又は2種以上の元素、 $0 \leq x \leq 1$ ）で表される複合酸化物触媒の微粉末を用いる。

【0016】なお、上記一般式で表される複合酸化物において、酸素の組成比は通常3で表されるが、実際には構成金属や使用条件により若干異なる場合があり、 $Ln_{1-x}A_xMO_{3+a}$ （ $a < 0$ ）または Ln_2CuO_{4+a} （ $a < 0$ ）の酸素欠損型や $Ln_{1-x}A_xMO_{3+a}$ （ $a > 0$ ）または Ln_2CuO_{4+a} （ $a > 0$ ）の酸素過剰型となることがある。

【0017】一般に、 $Ln_{1-x}A_xMO_3$ で表される複合酸化物、特にペロブスカイト型構造をとる酸化物は、高温で NO_x を接触分解する触媒として知られているが、酸素存在下ではその NO_x 分解特性が低下するため、ディーゼルエンジン等の排ガス中の酸化雰囲気下での NO_x 分解は従来不可能と見られていた。しかしながら、本発明者等は上述した金属元素からなる $Ln_{1-x}A_xMO_3$ 、または Ln_2CuO_4 で表される複合酸化物を触媒として用いると、酸化雰囲気下であっても、パティキュレートを還元剤として作用させることにより、高い NO_x 除去特性を有することを見出した。

【0018】上記の複合酸化物触媒は、各金属元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、塩化物などを所望の割合で混合し、最終的に850℃以上で5時間以上焼成して調製することができる。上記物質の混合方法としては、各物質を固体状態で混合する方法、それぞれの金属の塩の混合水溶液を蒸発

乾固する方法、それぞれの金属の塩の混合水溶液をアンモニア水等のアルカリ水溶液で加水分解するいわゆる共沈法などを用いることができる。

【0019】上記一般式のうち、第一の式 $Ln_{1-x}A_xMO_3$ の組成となるようにして上述した調製方法により調製すると、ペロブスカイト型構造をとる場合がある。なお、 M としてVのみを単独に用いる場合には、ペロブスカイト型構造にはならない。また、 $Ln/M = 1/1$ のとき、 M としてCr、Mn、Fe、Co、Ni又はTiを用いる場合はペロブスカイト型構造をとる。

【0020】また、 $La_{1-x}Sr_xMO_3$ において、 M としてCoを用いる場合、 $0 \leq x \leq 0.6$ の場合はペロブスカイト型構造をとり、 $0.6 \leq x < 1$ の場合はペロブスカイト型構造の結晶とブラウンミラライト類似構造との結晶との混合物となり、 $x = 1$ の場合はブラウンミラライト類似構造をとる。 $La_{1-x}Sr_xMO_3$ において、 M としてMn、Feを用いる場合、 x の全範囲で、すなわち $0 \leq x \leq 1$ でペロブスカイト型構造をとるが、 x が1に近づくとき酸素の組成によってはブラウンミラライト類似構造をとることもある。

【0021】このように調製した複合酸化物触媒は微粉末末化して用いる。

【0022】上述した複合酸化物触媒の微粉末の耐熱多孔性フィルタへの担持は、フィルタより多孔性で表面積の大きいセラミック担体とともに同時に行うのがよい。

【0023】担体を形成する材料としては、チタニア、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、及びチタニア-アルミナ、チタニア-シリカ、シリカ-ジルコニア、アルミナ-シリカ等の多孔性で表面積の大きいセラミックス（通常は粉末）を用いる。

【0024】セラミック担体の担持量は、セラミックフィルタの場合、フィルタの2～20重量%、特に5～15重量%とするのが好ましい。また、複合酸化物触媒の担持量はフィルタの0.1～15重量%、特に2～12重量%とするのが好ましく、かつ、セラミック担体の5～200重量%、特に50～150重量%とするのが好ましい。触媒の担持量がセラミック担体に対して5重量%未満では触媒を担持した効果が顕著ではない。一方、200重量%を超す触媒担持量とすると、パティキュレート燃焼特性は向上するが、パティキュレートと NO_x との反応性が低下する。なお、一般に、パティキュレートの燃焼特性を向上させるためには触媒量を多めにするのが良く、またパティキュレートと NO_x の反応性を上げるには触媒量を少なめにするのが良いので、エンジン特性（排ガス成分）等を考慮して上記の触媒担持量の範囲で適宜調節するのがよい。

【0025】上述の構成の排ガス浄化材を用いることによって、比較的低温で排ガス中のパティキュレートを着火燃焼させることができるとともに、 NO_x の除去を効果的に行うことができる。すなわち、フィルタ内で排ガス

中のパティキュレートが上記担体に担持された触媒及び酸素と共存することによって着火温度が下がり、パティキュレートが400℃程度又はそれ以下で燃焼(酸化)される。また、それと同時に、パティキュレートが還元剤として作用してNO_xを還元し、排ガスが効果的に浄化される。このように、比較的低温でNO_xの還元が効率よく起こるのは、排ガス中のパティキュレートと上記の触媒が同時に存在することにより、パティキュレートと酸素の反応活性が上がるのと同時に、酸素で活性化されたパティキュレートとNO_xの反応も高い選択性で起こるものと思われる。

【0026】さらに、上記触媒を用いることにより、排ガス中に含まれる他の有害成分であるCO、HCの酸化除去も可能になる。

【0027】本発明では、上述した触媒を上述した担体とともにスラリーにし、フィルタに担持したり、ゾルーゲル法によりフィルタに同時に担持することができる。

【0028】ゾルーゲル法による担持は、例えばチタニアを例にとれば、以下の通り行う。まずTiのアルコキシドのアルコール溶液にCH₃COOH、HNO₃、HCl等の酸と、さらに触媒微粉末の水溶液とを加えて、コーティング液を生成する。次いで、そのコーティング液にフィルタを浸漬した後、水蒸気あるいは水と反応させてゾル化、さらにはゲル化を行う。その後、フィルタを乾燥、焼成し、触媒を担持したチタニアからなるコーティング層を形成する。

【0029】ゾルーゲル法において、酸はゲル化の際の加水分解反応の触媒として添加するものである。しかし、酸の代わりにアルカリを添加しても、加水分解反応を促進することができる。

【0030】なお、以上において担体層用セラミックスとしてチタニアを例に説明したが、それ以外のセラミックスの場合でも、同様にゾルーゲル法により担持することができる。例えば、触媒をアルミナに担持させる場合は、アルミニウムのアルコキシドを用い、上述のチタニアの場合と同様の方法で行う。その他の多孔質担体を用いるときも同様である。

【0031】ゾルーゲル法によれば、フィルタ中に触媒を極めて均一に担持させることが可能であり、従って、触媒活性が高まり、排ガス浄化能が向上する。

【0032】

【実施例】本発明の方法を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0033】実施例1

La(NO₃)₃、Sr(NO₃)₂、及びCo(NO₃)₂をLa_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃の組成となるように秤量して混合し、水溶液を調製した。得られた水溶液を蒸発乾固し、次いで850℃で10時間焼成し、La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃の組成を有する複合酸化物を調製した。

【0034】一方、Ti(O-isopC₄H₉)₄をエタノールに溶解し、酢酸を加えて加水分解しチタニアゾルを形成した。

【0035】次いで、得られたLa_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃微粉末とチタニアゾルとからスラリーを調製した。

【0036】コーゼライトからなるフォーム型のフィルタ(見かけの体積0.02リットル、密度0.40g/ml、空孔率50%)に、ゾルーゲル法により得られたスラリーをコートし、フィルタに対してLa_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃微粉末及びチタニア粉末をそれぞれ10%(重量%、以下同じ)ずつ担持し、乾燥後、700℃で焼成し、浄化材を得た。

【0037】この浄化材にディーゼルエンジンの排気ガスを通過させ、パティキュレート0.3gを捕捉させた。パティキュレートを捕捉した浄化材を、固定床流通反応装置に設置し、ディーゼルエンジンからの排気ガスに近い模擬ガス(酸素濃度:10%、NO_x:800ppm、SO₂:100ppm、H₂O濃度:10%、N₂:残部)1.2リットル/分を流通させて、浄化材を5℃/分の速度で昇温し、COの生成量に基づいてパティキュレートの着火温度を求め、その着火温度でのNO_x浄化率を求めた。結果を表1に示す。

【0038】実施例2～6

La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃を下記に示す複合酸化物触媒に代えた以外は実施例1と同様にして浄化材を得た。

La_{0.5}Sr_{0.5}V_{0.5}Cu_{0.5}O₃(実施例2)

La_{0.5}Sr_{0.5}V_{0.5}Cu_{0.5}O₃(実施例3)

La₂CuO₄(実施例4)

CaTi_{0.5}Fe_{0.5}O₃(実施例5)

La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₃(実施例6)

【0039】これらの複合酸化物触媒の調製には、出発物質として、Fe、Mnについては酢酸塩、Cu、Caについては酢酸塩、Tiについては酸化物、Vについてはバナジン酸アンモニウム塩を用いた。

【0040】得られた浄化材について、実施例1と同様にパティキュレートの着火温度及びNO_x浄化率を求めた。結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1と同様のフィルタに、ゾルーゲル法によりTiO₂をフィルタに対して10%コートして浄化材を得た。得られた浄化材について、実施例1と同様にパティキュレートの着火温度及びNO_x浄化率を求めた。結果を表1に示す。

【0042】表1

例No.	着火温度(℃)	NO _x 浄化率 ⁽¹⁾
実施例1	380	25
実施例2	430	55
実施例3	470	50
実施例4	410	44
実施例5	490	40
実施例6	400	30

比較例 1 6 0 0 1 0

表 1 注(i) : フィルタ通過前と、通過後の排ガス中のNOx 量から計算したNOxの浄化率 (%)

【 0 0 4 3 】表 1 から明らかなように、各実施例の排ガス浄化材は、比較例 1 のそれに比して高いNOx 浄化率を有する。またその時のフィルタの着火温度も低く、良好な排ガスの浄化が行われたのがわかる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の排ガス浄化

材を用いれば、比較的低温で、排ガス中のパティキュレートを燃焼除去すると同時にパティキュレートを還元剤として作用させてNOx を効果的に還元除去することができる。また、排ガス中のCOとHCも酸化除去することができる。

【 0 0 4 5 】本発明の方法は、ディーゼルエンジンの排ガス等にみられるような酸化性雰囲気中の排ガスに特に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号
311 A 8017-4G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 寺岡 靖剛

長崎県長崎市田中町 3 8 4 - 1 東長崎住
宅 4 - 3 3

(72)発明者 鹿川 修一

長崎県長崎市八幡町 6 - 1 0